

MANUFACTURE OF SILICON CARBIDE DIODE

Publication number: JP56096883

Publication date: 1981-08-05

Inventor: BETSUPU TATSUROU

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01L33/00; H01L33/00; (IPC1-7): H01L21/208;
H01L33/00

- european: H01L33/00C4E

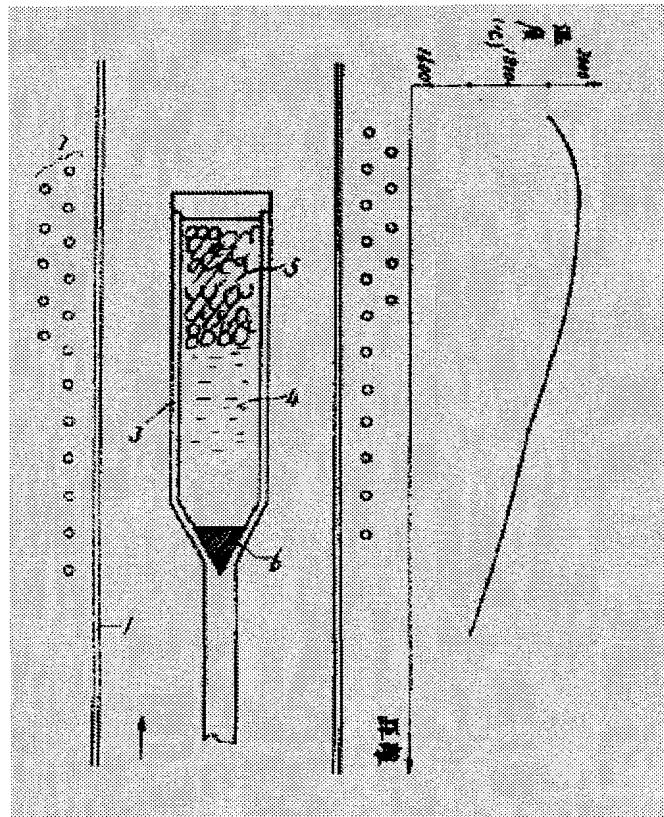
Application number: JP19790173334 19791229

Priority number(s): JP19790173334 19791229

[Report a data error here](#)

Abstract of JP56096883

PURPOSE: To obtain the LED wafer by using a vertical furnace with a specified temperature gradient, using especially a rare earth element as a solvent, keeping the condition of the interface between a liquid phase and a solid phase, establishing a thickness, maintaining the solute source on the solution so that the solute source is not drained, thereby forming an ingot. CONSTITUTION: The temperature gradient is given to the SiC+Sc solution 4 under the state solute source SiC powder 5 is floated, and an SiC crystal 6 is formed from the bottom of a crucible 3. Al is added to the solution to obtain the P type. A reacting tube 1 is heated by flowing inactive gas, a specified temperature gradient is maintained in the solution 4. In the vicinity of the interface between the liquid and solid phases, the gradient is 25 deg.C/cm. A coil and the crucible are relatively moved with about 1,800 deg.C being maintained. During this period, the SiC which floats on the surface of the solution is gradually resolved, and the growing is continued under the same condition. The SiC powder is finished to the solubility which is higher than that of the solvent metal. A wafer is cut out from the ingot obtained, and one surface thereof is contacted with Si solution containing C, and N epitaxial layer is layered in N₂. Then, a bright, blue LED can be obtained without the effects of the rare earth metal element in the solvent.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭56-96883

⑤Int. Cl.³
H 01 L 33/00
21/208

識別記号 庁内整理番号
7739-5F
7739-5F

③公開 昭和56年(1981)8月5日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④炭化ケイ素ダイオードの製造方法

②特 願 昭54-173334
②出 願 昭54(1979)12月29日
②發 明 者 別府達郎

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

①出願人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地
②代 理 人 弁理士 井上一男

明細書

1. 発明の名称 炭化ケイ素ダイオードの製造方法

2. 特許請求の範囲

耐熱炉内に配置され温度勾配を付される底板の坩埚内にⅢ族金属を熔融として収容し、この熔融中に下部低溫領域から炭化ケイ素結晶を成長させる間炭化ケイ素固相が熔融上方に存在するように炭化ケイ素並びに添加用不純物を溶解させ、移動する固液界面の温度勾配を一定にして成長させた一方導電型炭化ケイ素結晶を切断し、切断片に他方導電型炭化ケイ素層を液相成長させることにより得ることを特徴とする炭化ケイ素ダイオードの製造方法

3. 発明の詳細な説明

この発明は発光ダイオード、特に炭化ケイ素ダイオードの製造方法に関するもの。

青色発光ダイオードとして注目されている半導体材料には、Ⅲ-V族化合物半導体の硫化亜鉛 ZnS 、セレン化亜鉛 $ZnSe$ が、又Ⅲ-V族化合物半

導体では窒化ガリウム GaN がある。しかしこれ等は、同一結晶内のP、N導電型制御を困難にしている点で実用化が妨げられている。これ等に対しⅢ-V族炭化ケイ素 SiC はP、N導電型制御を可能にする唯一の青色発光ダイオード材料として知られ、実用化を妨げている理由は結晶成長困難な点にあることが他の材料と相違する。

いまこの炭化ケイ素について結晶成長方法を整理してみると三種に分けられる。その一法は、炭化ケイ素粉末材料からの再結晶による単結晶成長法で、レーリー法と呼ばれている方法である。この方法では析出結晶界面条件が時間的に定状でないこと、基板結晶上への析出でないことがから、フレーク状の結晶片のみが得られ、大きさもさわらかで1~2mmにすぎず、その上形状が定まらないために半導体ダイオード用材料には不向きである。その二法は気相成長法であつて、モノシリラン SiH_4 、プロパン C_3H_8 等の材料ガスを高温域に置かれた基板結晶上に導入し、気相から炭化ケイ素結晶を析出させる。この方法で用いる基板は、

(1)

(2)

レーラー法で作られた炭化ケイ素又は炭化ケイ素スパッタ膜体を取付けたケイ素基板等である。それ故基板結晶を別に準備しなければならない点が欠点である。そしてレーラー法によつたものにはレーラー法の難点がそのままに継承され、炭化ケイ素スパッタ膜体使用の場合には、膜体とケイ素基板との間にある格子定数不一致が製品気相成長結晶特性を低品位にし、ダイオード特性を低劣にする。尚炭化ケイ素は結晶多型で知られている。対称性3Cの立方晶系炭化ケイ素は α 型で、禁制帯幅が2.3 eVで挿いため青色発光電子材料としては好ましくない。これに対し β 型として分類されている6H、4H型は、それぞれ3.0 eV、3.27 eVを示し、青色発光ダイオード用材料に向く。しかし、例えば6H型炭化ケイ素を基板結晶として用いたとしても、この基板に成長する気相成長層としては α 型が多く、6H型を薄膜状にする欠点を備える。更に固相気相界面の温度条件を定常にするための制御構造が、長期にわたって接続出来ないことから、成長層は薄膜状にしか得られず、ダイオード

(3)

温度勾配法では、結晶成長の期間に溶質の追加供給がないこと及び制御界面温度制御が精度を欠いていることにより大型結晶が得られない。又TSB法も内蔵の基板間の薄膜状溶質を通じての溶質輸送による析出法であるために大型結晶は得られない。そしてこれ等の方法にあっても大型で且つ均一な基板結晶を欠く点は、前述のその二法の気相成長法に於ける所と変わらない欠点であり、又成長層が薄膜状にしか得られず、ダイオード形成に適しない点も欠点である。

この発明は特に改良された炭化ケイ素ダイオードの製造方法を提供するもので、即ち液相内に配置され温度勾配を付される成長の坩堝内に耐熱金属を溶媒として収容し、この溶媒中に下部低温領域から炭化ケイ素結晶を成長させる間炭化ケイ素固相が溶媒上方に存在するよう炭化ケイ素並びに添加用不純物を溶解させ、移動する固液界面の温度勾配を一定にして成長させた一方導電型炭化ケイ素層を切断し、切断片に他方導電型炭化ケイ素層を被相成長させることにより得ることを

(5)

製造を困難にする。その三法は溶媒を用いる液相成長法である。例えばグラファイト坩堝内のケイ素融液から針状結晶を成長させた例、炭素を含んだケイ素融液に炭化ケイ素単結晶を接触させてエビタキシャル成長を行わせた例が知られている。これ等の例に於いては、ケイ素中への炭素の溶解度が低い為、成長系をより高溫化しなければならない欠点がある。又例えばクロムCr或いは希土類元素のような遷移金属を溶媒とする炭化ケイ素結晶の冷却法によりエビタキシャル成長させるとか、或いは基板結晶上に厚みのある炭化ケイ素の飽和溶液を置き、この溶液に温度勾配を設定するか又は二枚の炭化ケイ素結晶間に薄膜状に溶媒を挟み、温度勾配下に置いて溶質移動を行うトラベリングソルベント法(TBM)等がある。冷却法による場合は、溶液を収容した坩堝全体を冷却させるため、このため坩堝、液相界面での溶質析出条件が時間的に変化し、仮りに溶質溶解度の大きい溶媒を用いたとしても成長方向に長い大型単結晶成長を得ることは出来ない。基板結晶上の飽和溶液に係る

(4)

特徴とする。

このようなこの発明は、まず希土類金属元素に対する炭化ケイ素の大きい溶解度に注目してなされた。例えば Eu 族のスカンジウムSc、イプトリウムY、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ジスプロシウムDy等に対して炭化ケイ素は、1800°Cで40~65モル%を溶解し、各金属は何れも炭化ケイ素結晶に対しても溶解度を高くしない。

そこでこの発明に於いては例えば第1図に示す結晶成長装置を用い、上方に溶質錠の炭化ケイ素粉末材料(5)を浮上させた状態で下方にある炭化ケイ素スカンジウム溶液(4)に温度勾配を付し、坩堝(3)の下部から大型炭化ケイ素結晶(6)をまず作成する。溶液にアルミニウムを添加しておくとP型品が得られる。この装置は反応管(1)の外側に萬用放熱コイル(2)を、内側にグラファイト坩堝(3)を配置したもので、反応管内には不活性ガスを矢印で示すように下方から上方に流している。坩堝(3)内には例えば Eu 金属のスカンジウムである溶媒金属(4)を、次いで炭化ケイ素粉末材料(5)とアルミニウムとを

(6)

特開昭56- 96883(3)

キシャル成長させてダイオードウェハを形成する。

上記実施例では溶媒はスカンジウムを用いていいけれども、他の希土類金属元素例えばイットリウムを用いても同様に結晶基板を得ることが出来る。但し温度勾配は変更する必要がある。

この方法で得られるダイオード接合は、溶媒の希土類金属元素に左右されることはなく、明るい青色発光電子として動作する。

これを要するにこの発明は溶質源、溶媒、結晶成長界面の三要素が温度勾配下におかれること、結晶成長界面即ち板面相固相界面の条件を実現するために特に溶媒を希土類元素とし、この溶媒に厚味を設定し、溶質源を溶液上に絶やさないように充分の量をおき、結晶成長界面の上昇に対応させて増場とコイルの相対位置関係を移動させる等各要件をととのえることにより成長方向に長いインゴットを得させ、このインゴットを切断して基板としダイオードウェハを形成することを可能にしたものである。

4. 図面の簡単な説明

(7)

第1図は、この発明の実施例方法で使用した結晶成長装置の簡略配置図、第2図はこの例で増場に付された温度勾配曲線図である。

代理人弁理士井上一男

(9)

(8)

